

Helsinki 12.3.2003

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT

REC'D 08 APR 2003

WIPO

PCT



Hakija  
Applicant

BCDE Group Waste Management Ltd Oy  
Helsinki

Patenttihakemus nro  
Patent application no

20020139

Tekemispäivä  
Filing date

25.01.2002

Kansainvälinen luokka  
International class

C02F

Keksinnön nimitys  
Title of invention

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

"Menetelmä ja laite typen poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

*Marketta Tehikoski*  
Marketta Tehikoski  
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Telefax: 09 6939 5328  
Telefax: + 358 9 6939 5328

## Menetelmä ja laite typen poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla

Keksinnön kohteena on menetelmä typen poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla, jossa menetelmässä puhdistettava jätevesi johdetaan epäsymmetrisen elektrolyysikennon läpi, jolloin aikaansaadaan kennoreaktio, jossa syntyy sekä rautahydroksidia että vetykaasua.

Keksinnön kohteena on myös laite typen poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla.

10

Termi elektroflotaatio perustuu siihen, että elektrolyysikennoissa syntyvä kaasu nostaa myös kennoissa syntyvän rautahydroksidin ja sen suodattamat epäpuhtaudet vedestä puhtaan veden pinnalle, josta flokki voidaan poistaa mekaanisesti. Tämä flokin ja veden erottuminen käynnistyy jo elektrolyysikennossa ja voidaan suorittaa loppuun flokin erotustornissa, jollaisia on kuvattu hakijan patenttijulkaisuissa US-5,888,359 ja US-6,086,732, tai tavanomaisissa jätevesilaitosten jälkiselkeytyslaitteissa.

20

Jätevesien käsittelyssä ongelmana on ollut, että typen riittävään poistamiseen ei ole ollut keinoja.

Keksinnön kohteena on menetelmä ja laite, joilla typpi voidaan poistaa jätevesistä elektroflotaatiolla aina yli 80 %:sti, tyypillisesti yli 95 %:sti.

25

Tämä tarkoitus saavutetaan keksinnöllä oheisessa patenttivaatimuksessa 1 esitetyllä menetelmällä ja patenttivaatimuksessa 2 esitetyllä laitteella. Epäitsenäisissä patenttivaatimuksissa on esitetty laitteen edullisia suoritusmuotoja.

30

Seuraavassa selostetaan keksinnön mukaisessa menetelmässä ja laitteessa käytettävän elektrolyysikennon yhtä edullista suoritus-esimerkkiä, joka on esitetty oheen liitettyssä piirustuksessa.

Keksinnön mukaisen elektrolyysikennon elektrodit muodostuvat putkista. Sisäelektrodiputki 1 on ruostumatonta terästä ja se on varustettu rei'illä 4 pesusuihkujen suuntaamiseksi rautaa olevan ulkoelektrodiputken 2 sisäpinnalle. Sylinterimäiset elektrodiputket 1 ja 2 sijaitsevat koaksiaalisesti ja rajoittavat  
 5 väliinsä sylinterimäisen elektrolyysitilan 5, johon jätevesi johdetaan putkesta 6. Virtalähteen negatiivinen napa on liitetty sisäelektrodiputkeen 1 liittimellä 11 ja positiivinen napa rautaelektrodiputkeen 2 liittimellä 12. Tällöin sisäputki 1 on kulumaton (siitä irtoaa vain elektroneja) ja rautaa oleva ulkoputki 2 kuuluu, koska siitä irtoaa rautaioneja. Tästä syystä ulkoputki 2 on tehty helposti  
 10 vaihdettavaksi myöhemmin selostettavalla tavalla.

Sisäelektrodiputki 1 on jaettu väliseinällä 1a kahteen erilliseen putkitilaan 8 ja 9. Putkitila 8 ulottuu olennaisesti elektrolyysitilan 5 pituudelle ja on varustettu pesusuihkurei'illä 4. Putkitila 9 liittyy suurehkojen reikien 7 välityksellä  
 15 elektrolyysitilan 5 loppupäähän, jolloin vesi ja muodostunut flokki pääsee virtaamaan elektrolyysitilasta 5 putkiosaan 9. Putkiosien 8 ja 9 päihin liittyy eristävää ainetta, kuten muovia, olevat tulo- ja lähtöputket. Putkiosaan 8 johdetaan pesuvesi paineella, joka on riittävä aikaansaamaan voimakkuudeltaan sopivat pesusuihkut rei'istä 4. Elektrodien pinta voidaan puhdistaa myös  
 20 johtamalla vaihtovirtapulssi elektrodeihin.

Rautaputki 2 päättyy ennen jäteveden sisään tulokohtaa 6 ja sisäputki 1 jatkuu sisään tulokohdan 6 ohi venttiilin 18 kautta pesuvesipumpulle. Venttiilin 18 avautuminen ja pesuvesipumpun 19 käynnistyminen on ohjattu ohjauslaitteella 20 tapahtumaan jaksoittain. Kunkin pesujakson aikana elektrolyysitilan 5 alapäähän liittyvän poistoputken 16 venttiili 17 on järjestetty avattavaksi sakan ja pesuveden poistamiseksi elektrolyysitilasta 5.  
 25

Ulkoelektrodia 2 ympäröi lisäksi eristävää ainetta, kuten muovia, oleva vaippaputki 3.  
 30

- Elektrolyysikkenno on pidetty koossa päätytulppien 10 ja 15 avulla. Esitettyssä tapauksessa putken 2 päissä on ulkokierteet, joihin päätytulppien 10 ja 15 kierteet tarttuvat. Päätytulppaa 10 kiristettäessä kartiopinnat 14 puristavat tiivisteen 13 vasten sisäputken 1 ulkopintaa. Samalla tiiviste 13 puristuu myös vasten ulkoputken 2 pääty pintaa. Elektrolyysitilan 5 alapää on tiivistetty tiivisteellä, joka puristetaan holkin 15 sisäolaketta vasten propulla 15a. Päätytulpat 10 ja 15 pitävät putket 1 ja 2 samankeskeisesti toisiinsa nähden. Elektrodiputkien päiden kiinnitysrakenne voi olla tietenkin myös esitetystä poikkeava.
- Putkien 1 ja 2 halkaisijat ja pituudet voivat vaihdella käyttösovellutuksesta riippuen. Käsittelylaitoksen koon kasvaessa ja läpivirtausmäärien lisääntyessä kennoja kytketään riittävä määrä rinnan.
- Käyttämällä sisäkkäisiä elektrodiputkia 1 ja 2, sekä sisäputkessa 1 olevia huuhtelusuihkureikiä 4, voidaan yksinkertaisella tavalla huolehtia elektrodipinnan puhtaana pysymisestä. Auki kierrettävien päätytulppien 10 ja 15 ansiosta kuluva rautaelektrodiputki 2 on helposti vaihdettavissa.
- Seuraavassa esitetään perusteet, joihin keksinnön mukainen menetelmä tyypen poistamiseksi elektroflotaatiolla perustuu.

### 1. KENNOREAKTIOT

- 1.1.  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$   
 1.2.  $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + 3\text{e}^-$   
 1.3.  $\text{Fe}^{+3} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$  (rautahydroksidi)  
 1.4.  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$  (vetykaasu)

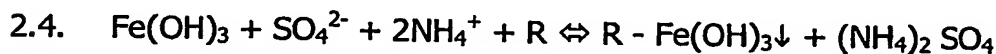
Elektrolyysissä syntyy lievästi emäksinen liuos, koska  $\text{H}^+$  -ionit poistuvat vetykaasuna liuoksesta nopeammin kuin  $\text{OH}^-$  -ionit.

## 2. TYPEN POISTO

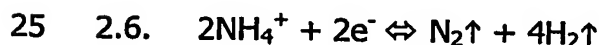
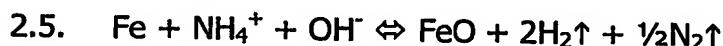
### A. AMMONIUM (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) TYPPI:

- 5    2.1.     $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$   
      2.2.     $\text{NH}_3 + \text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$   
      2.3.     $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$  (ammonium-ioni)

10    Elektrolyysissä H<sup>+</sup> -ioni sitoutuu ammoniakkimolekyyliin ja muodostaa ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) -ionin. Se ei haihdu, vaan liukenee veteen. Kun vesiliuoksessa on esim. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -ioni, poistetaan elektrolyysissä NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -ioni ja typpipitoiset orgaaniset aineet, jotka kersaostuvat rautahydroksidin kanssa. Saostuma nousee H<sub>2</sub>-kaasun mukana flokkina puhtaan veden pinnalle. Ennen jäteveden johtamista elektrolyysikennoon siihen on voitu lisätä tavanomaiseen tapaan  
 15    esim. tietty määrä hapanta ferrosulfaattia.

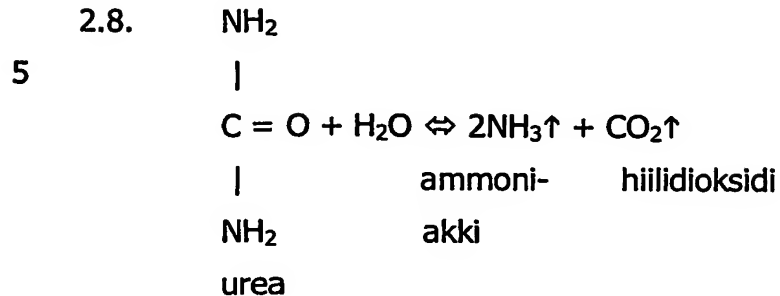


20    Elektrolyysissä jätevedessä oleva NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -typpi ja orgaaniset typpipitoiset yhdisteet (R) kersaostuvat rautahydroksidisakkaan Fe(OH)<sub>3</sub>↓. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -typpi voi myös pelkistyä samalla kun rauta hapettuu rautaoiksidiksi.

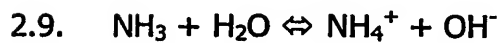


30    Kennossa samanaikaisesti muodostunut H<sub>2</sub>-kaasu (vety-kaasu) nostaa saostuman flokkina puhtaan veden pinnalle flokinerotustornissa ja/tai jälkiselkeytysaltaassa. Tällöin typpi poistetaan kiinteässä muodossa. (Flokinerotustornin toimintaa on selostettu patenttjulkaisuissa US-5,888,359 ja US-6,086,732).

$\text{NH}_4^+$  -typpi muodostuu viemärijätevesiin pääaslaassa ureasta seuraavasti:



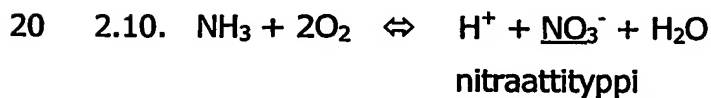
10



### B. NITRAATTI ( $\text{NO}_3^-$ ) TYPPI:

- 15 Mikrobit hapettavat ammoniakin nitraatiksi (nitrifikaatio) tai aminotypeksi, joka sitoutuu pääasiassa mikrobisolujen sisään entsyymien (ents.) välittämässä biokemiallisessa reaktiossa.

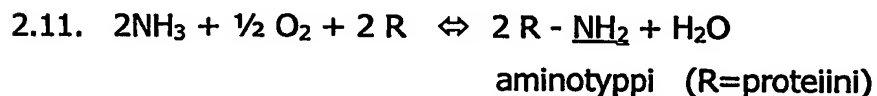
(ents.)



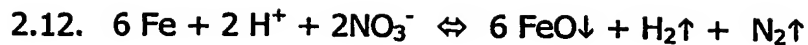
Tämä on summareaktio. Solujen sisäinen reaktio on entsyymien katalysoima ja paljon monimutkaisempi.

25

(ents.)



- 30 Elektrolyysissä kennoissa rauta hapettuu (aina) ja typpi ( $\text{NO}_3^-$ ) pelkistyy seuraavasti:



=> TYPPI POISTUU JÄTEVEDESTÄ TYPPIKAASUNA (N<sub>2</sub>) (denitrifikaatio)

5

Mikrobisolut saavat myös aikaan denitrifikaation anaerobisissa olosuhteissa (ilman happea), joissa NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -ioni toimii hapettimen O<sub>2</sub> -molekyylin sijasta.

- 10 - Elektrolyysillä kennoissa aikaansaatu denitrifikaatio on lähes kvantitatiivinen ja todella nopea verrattuna mikrobien avulla tapahtuvaan hitaaseen ja kalliimpaan typen poistoon.
- Biologisella denitrifikaatiolla typenpoistomenetelmänä saavutetaan noin 63 %:n typpireduktio suhteellisen kalliilla tekniikalla.
- 15 - Elektrolyysillä on saavutettu aina yli 80 %:n typpireduktio ja parhaimmillaan esim. lehmän lannan puhdistuksessa yli 99 %:n typpireduktio niin, että puhdistetun veden typpipitoisuus on alle 2 mg/l.

- 20 Raudan hapettuminen ferri- tai ferroioniksi ja typen pelkistyminen tapahtuu kennossa tietyssä resonanssienergiakohdassa. Ts. kennoon tuotu sähköenergia on mitoitettava sen mukaan, mikä on kennon mitoitus ja läpivirtausmäärä eli jäteveden viipymä kennotilassa. Oikean resonanssienergiakohdan etsiminen on suoritettava kokeellisesti ja sen jälkeen automatiikka säätää kennovirtaa suhteessa jäteveden läpivirtausmäärään. Jäteveden läpivirtausta ei tarvitse katkaista pesun suoritusajaksi, koska pesu tehdään olennaisesti suuremmalla paineella ja pienemmällä nestemäärällä kuin läpi virtaavan jäteveden paine ja nestemäärä.
- 25

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä typen poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla, jossa menetelmässä puhdistettava jätevesi johdetaan elektrolyysikennon läpi ja positiivisella rautaelektrodilla aikaansaadaan kennoreaktio, jossa syntyy rautahydroksidia ja negatiivisella elektrodilla vetykaasua, **tunnettu** siitä, että
- 5 a) elektrolyysissä ammoniakista (NH<sub>3</sub>) muodostetaan vetyionien (H<sup>+</sup>) avulla ammoniumioneja (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), jotka poistuvat yhtyessään negatiivisiin ioneihin ja kersaostuessaan rautahydroksidisakkaan;
- 10 b) saostuman annetaan flokinerotustornissa nousta vetykaasun mukana flokkina puhtaan veden pinnalle flokinerotustornissa ja/tai jälkiselkeytysaltaassa; ja
- c) elektrolyysissä rauta hapetetaan ja NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-typpi ja/tai nitraattityppi (NO<sub>3</sub>) pelkistetään seuraavasti
- 15
- $$\text{Fe} + \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{FeO}\downarrow + 2\text{H}_2\uparrow + \frac{1}{2} \text{N}_2\uparrow$$
- ja/tai
- 20
- $$6 \text{Fe} + 2 \text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \Leftrightarrow 6 \text{FeO}\downarrow + \text{N}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow$$
- jolloin aikaansaadaan denitrifikaatio, kun typpi poistuu jätevedestä typpikaasuna.
- 25
2. Laite typen poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla, **tunnettu** siitä, että laitteeseen kuuluu elektrolyysikennosto, jonka kussakin kennossa on yksi tai useampi rautaelektrodi (2), joka on kytketty virtalähteen positiiviseen napaan ja yksi tai useampi metallielektrodi (1), joka on kytketty virtalähteen negatiiviseen napaan, ja elektrolyysitila (5) elektrodien välissä sekä laitteisto
- 30 (4, 8, 16-20) elektrolyysitilan (5) jaksottaista puhdistusta varten joko vedellä tai sähköisesti.



3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen laite, **tunnettu** siitä, että elektrodit (1, 2) ovat koaksiaaliputkia, rautaputken (2) ollessa uloimpana ja päättyessä ennen jäteveden sisääntulokohtaa (6), ja sisäputken (1) ollessa varustettu rei'illä (4) ja jatkuessa jäteveden sisääntulokohdan (6) ohi venttiilin (18)

5 kautta pesuvesipumpulle (19).

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen laite, **tunnettu** siitä, että venttiilin (18) avautuminen ja pesuvesipumpun (19) käynnistyminen on ohjattu tapahtumaan jaksoittain, samalla kun elektrolyysitilan (5) alapäähän liittyvän poistoputken (16) venttiili (17) on järjestetty avattavaksi sakan ja pesuveden poistamiseksi elektrolyysitilasta (5).

5. Jonkin patenttivaatimuksen 2-4 mukainen laite, **tunnettu** siitä, että virtalähteen negatiiviseen napaan kytketty elektrodi (1) on rautaan nähden  
15 enemmän elektronegatiivinen, jolloin se on kennoreaktion suhteen inertti ja ainoastaan luovuttaa saamansa elektronit veteen.

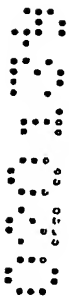
6. Jonkin patenttivaatimuksen 2-5 mukainen laite, **tunnettu** siitä, että sisäelektrodiputki (1) on ruostumatonta terästä ja rautaa oleva ulkoelektrodiputki  
20 (2) on ympäröity eristävällä vaippaputkella (3).

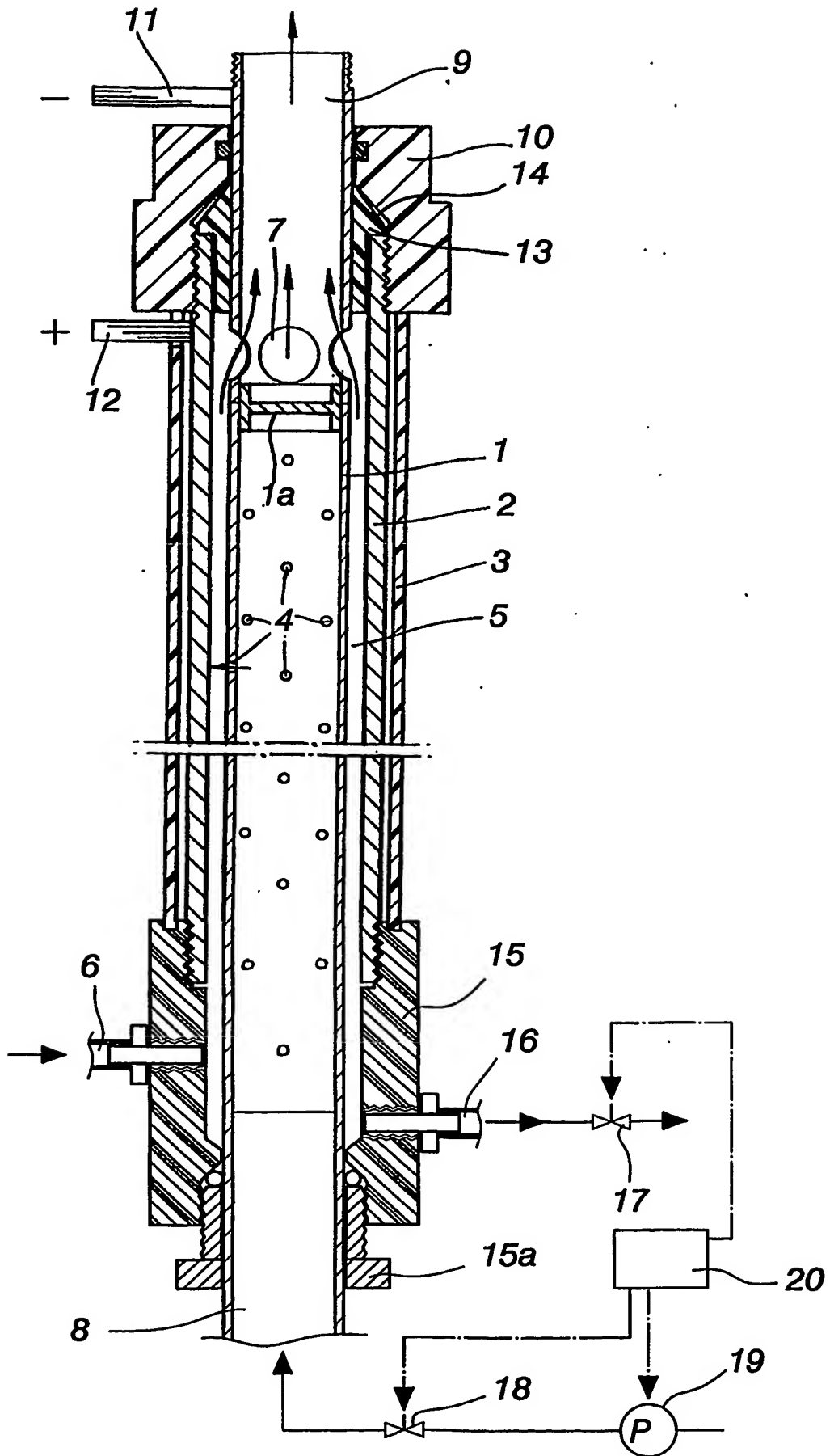
7. Jonkin patenttivaatimuksen 2-6 mukainen laite, **tunnettu** siitä, että elektrodiputket (1, 2) on lukittu samankeskeisesti toisiinsa aukikierrettävillä päätytulpilla (10, 15), jotka ympäröivät sisäelektrodiputkea (1) ja joiden sisään  
25 ulkoelektrodiputken (2) päät jäävät.

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on menetelmä ja laite typen poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla. Puhdistettava jätevesi johdetaan elektrolyysikennon läpi ja positiivisella rautaelektrodilla aikaansaadaan kenno-reaktio, jossa syntyy rautahydroksidia ja negatiivisella elektrodilla vetykaasua. Elektrolyysissä ammoniakista ( $\text{NH}_3$ ) muodostetaan vetyionien ( $\text{H}^+$ ) avulla ammoniumioneja ( $\text{NH}_4^+$ ), jotka poistuvat yhtyessään negatiivisiin ioneihin ja keraaostuessaan kvantitatiivisesti rautahydroksidisakkaan. Saostuman annetaan nousta vetykaasun mukana flokkina puhtaan veden pinnalle kennossa ja/tai jälkiselkeytysaltaassa. Elektrolyysissä rauta hapetetaan ja  $\text{NH}_4^+$  tai nitraattityppi ( $\text{NO}_3$ ) pelkistetään, jolloin aikaansaadaan denitrifikaatio, kun typpi poistuu jätevedestä typpikaasuna. Laitteessa on myös elektrolyysitilan jaksottainen pe-

su.





This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**